Ueber die Beziehungen

zwischen

Mischkrystallen und Doppelsalzen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Facultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Eugen Barchet

aus Ravensburg.

Stuttgart.

E. Schweizerbart'sche Verlagshandlung (E. Nägele).

1904.

Ueber die Beziehungen

zwischen

Mischkrystallen und Doppelsalzen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Facultät

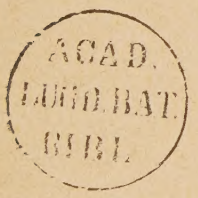
der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Eugen Barchet

aus Ravensburg.



Stuttgart.

E. Schweizerbart'sche Verlagshandlung (E. Nägele).

1904.

Von der Facultät angenommen den 4. December 1903.

Druck von Carl Grüninger, K. Hofbuchdruckerei Zu Gutenberg (Klett & Hartmann), Stuttgart.

Meinem lieben Vater

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547016_0111

Allgemeiner Theil.

In der älteren Literatur — sowohl in der chemischen als auch in der mineralogischen — kann man häufig Verwechselungen zwischen isomorphen Mischkrystallen und Doppelsalzen vorfinden. Ein Beispiel, das besonders geeignet sein dürfte, eine derartige Verwechselung darzuthun, ist folgendes:

Zwischen den Thiosulfaten des einwerthigen Kupfers und des Natriums findet man folgende Doppelsalze aufgeführt:

$7Cu_2S_2O_3 . 5Na_2S_2O_3 . 16H_2O$	Ch. und J. Bhaduri, Zeitschr. f. an. Chem. **17**. 1. 1898.
$4Cu_2S_2O_3 . 3Na_2S_2O_3 . 9H_2O$	
$Cu_2S_2O_3 . Na_2S_2O_3 . 2\frac{1}{2}H_2O$	
$2Cu_2S_2O_3 . 7Na_2S_2O_3 . 2H_2O$	Jochum, Inauguraldissertation, Berlin 1885.
$2Cu_2S_2O_3 . 7Na_2S_2O_3 . 12H_2O$	
$Cu_2S_2O_3 . 3Na_2S_2O_3 . 6H_2O$	
$5Cu_2S_2O_3 . 4Na_2S_2O_3 . 8H_2O$	
$5Cu_2S_2O_3 . 4Na_2S_2O_3 . 6H_2O$	
$Cu_2S_2O_3 . 3Na_2S_2O_3 . 2H_2O$	
$Cu_2S_2O_3 . Na_2S_2O_3 . H_2O$	
$3Cu_2S_2O_3 . 2Na_2S_2O_3 . 5H_2O$	(Lenz, Ann. **40**. 99. 1841.)
$Cu_2S_2O_3 . 3Na_2S_2O_3 . 2H_2O$	(Rammelsberg, Pogg. Ann. **56**. 321. 1842.)
$Cu_2S_2O_3 . Na_2S_2O_3 . H_2O$	(Russel, Chem.-Ztg. **9**. 223.)
$3Cu_2S_2O_3 . 2Na_2S_2O_3 . 8H_2O$	Vortmann, Monatsh. Chem. **9**. 165. 1889.
$Cu_2S_2O_3 . Na_2S_2O_3 . 3H_2O$	
$Cu_2S_2O_3 . 2Na_2S_2O_3 . 4H_2O$	
$Cu_2S_2O_3 . 2Na_2S_2O_3 . 2H_2O$	
$Cu_2S_2O_3 . 3Na_2S_2O_3 . 2H_2O$	
$Cu_2S_2O_3 . 4Na_2S_2O_3 . 6H_2O$	
$2Cu_2S_2O_3 . 5Na_2S_2O_3 . 12H_2O$	

Sowohl A. Rosenheim und S. Steinhäuser[1] als auch Muthmann und Stützel[2] schreiben die ausserordentlich wechselnde Zusammensetzung der völlig einheitlich aussehenden Substanzen der Bildung von Mischkrystallen der Natrium- und Cuproverbindungen zu. Diese Ansicht ist unzweifelhaft die richtige, zumal die Isomorphie zwischen Natrium- und Silbersalzen an den Sulfaten, Seleniaten und Dithionaten mit Sicherheit nachgewiesen ist.

In der That verleitete die Mitscherlich'sche Definition des Isomorphismus in hohem Grade zu einer Verwechselung von Doppelsalzen und Mischkrystallen, da dieser Forscher ja nicht die Mischungsreihe direct, sondern nur deren Endglieder in Betracht zog und miteinander verglich. Erst Retgers nahm bei seiner Auffassung über Isomorphie auf die Zwischenglieder selbst Rücksicht und setzte dadurch etwaige Doppelsalze und Mischkrystalle zweier Componenten in Beziehung zu einander; er stellte in seinen verschiedenen Arbeiten den Satz auf, dass Mischung und Bindung sich ausschliessen und stützte sich zur Erklärung dieses Satzes hauptsächlich auf den chemischen Contrast[3], von dem es abhängen sollte, ob Bildung von Mischkrystallen oder Doppelsalzen stattfindet.

Ganz allgemeine Giltigkeit kann diesem von Retgers später selbst eingeschränkten und durch zahlreiche Beispiele allerdings bestätigten Satz nicht zugesprochen werden, da unter anderen die Mischungsreihe Eisenchlorid—Salmiak eine Ausnahme bildet.

Übrigens ist bei dem Aussprechen des Retgers'schen Satzes auf die Definitionen dieses Forschers zu achten; Retgers meinte mit demselben, es komme in der Natur nicht der Fall vor, dass zwei in beschränktem, aber merklichem Maasse

---

[1] A. Rosenheim und S. Steinhäuser, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **25**. 82. 1900.

[2] Muthmann und Stützel, Ber. **31**. 1732. 1898.

[3] Dieser bei Retgers noch eine etwas unklare Rolle spielende Begriff hat nach dem Tode desselben durch physikochemische Forschungen eine sehr viel grössere Bestimmtheit erlangt. Vergl. besonders Abegg und Bodländer, Die Elektroaffinität, ein neues Princip der chem. Systematik. Zeitschr. f. anorgan. Chem. **20**. 453. 1899.

variabel mischbare feste Körper ausserdem getrennt hiervon noch eine Phase constanter Zusammensetzung miteinander gemeinsam haben. Denn streng genommen kann man von einer gewissen Mischbarkeit beliebiger zwei fester Körper sprechen, ebensogut wie jeder Körper als in jedem flüssigen Lösungsmittel löslich aufgefasst werden kann, nur kann in beiden Fällen die Concentration auch im Sättigungszustande noch äusserst klein sein.

Retgers definirt eben die Doppelsalze als die isolirten Punkte in dem (beim factischen Auftreten des Doppelsalzes meist äusserst eng beschränkten) Mischungsintervall.

Bei der Wahl anderer Definitionen kann sich die Ausdrucksweise für die nämlichen Verhältnisse total ändern; wenn man z. B. definirt, Doppelsalz soll jede feste Phase heissen, welche zwei für sich existenzfähige Salze in stöchiometrischen Mengen enthält, so kehrt sich der Retgers'sche Satz geradezu um; denn jede unbeschränkte Mischungsreihe zweier Salze enthält Doppelsalze in letzterem Sinn — man könnte sie etwa triviale Doppelsalze nennen — und zwar alle nur irgend denkbare Doppelsalze der beiden Componenten.

Natürlich kann man aber auch auf physikalische und krystallographische Eigenschaften der betreffenden Stoffe bereits bei der Definition der Doppelsalze und Mischkrystalle Bezug nehmen; in einem derartigen Sinne werden wir in vorliegender Abhandlung diese Begriffe auffassen, indem wir von Doppelsalzen in den Fällen sprechen, wann eine aus zwei Einzelsalzen in stöchiometrischem Verhältniss constituirte feste Phase constanter Zusammensetzung ihre eigene charakteristische Krystallform besitzt, dagegen von Mischkrystallen in den Fällen, dass diese Phase variable Zusammensetzung besitzt und ihr Krystallhabitus als variables Mittelglied zwischen denjenigen der Componenten aufzufassen ist.

Zwar statthaft, aber weniger glücklich scheint es uns, bereits in der Definition des Isomorphismus auf das additive Verhalten von physikalischen Eigenschaften Bezug zu nehmen. Eine derartige Definition hat z. B. Brauns[1] aufgestellt, indem derselbe die Additivität der Schmelzpunkte als Bedingung für

[1] Brauns, Chem. Mineralogie. 197.

Isomorphie hinstellt; diese Bedingung scheint aber in der Natur nur selten erfüllt zu sein.

Ebenso spielt die ganz kürzlich von Thiel[1] für „absolute Isomorphie“ aufgestellte Forderung, dass die Löslichkeitscurve die gerade Verbindungslinie der Löslichkeitspunkte der Componenten sein solle, zweifellos bei concreten Fällen nur eine ganz untergeordnete Rolle.

Von einer anderen Auffassung des Doppelsalzbegriffs, mit der wir uns im experimentellen Theil dieser Arbeit ausführlich zu befassen haben werden, macht Hollmann[2] Gebrauch. Derselbe glaubt ermittelt zu haben, dass Curven, welche gewisse physikalische Eigenschaften der Mischkrystalle in ihrer Abhängigkeit von dem Mengenverhältniss der Componenten ausdrücken, singuläre Punkte aufweisen; die diesen singulären Punkten entsprechenden Phasen bezeichnet Hollmann in den von ihm empirisch aufgefundenen Fällen als Doppelsalze. Den Beobachtungen Hollmann's zu Folge entsprechen diese Phasen stöchiometrischen Mengenverhältnissen, erfüllen also (wenigstens in Hollmann's Beispielen) die nächstliegende Bedingung der Doppelsalze bei der gebräuchlichen Auffassung. Die singulären Punkte müssen ihren Charakter auch bei Temperaturänderungen bewahren, denn andernfalls wäre in den Hollmann'schen Beispielen wegen der Zufälligkeit der Beobachtungstemperatur das Entsprechen zwischen jenen singulären Punkten und genau stöchiometrischen Mengenverhältnissen illusorisch. Wenn nun Fälle, die diesen von Hollmann behaupteten analog sind, häufig vorkommen, hätten wir dadurch ein Mittel an der Hand, um gewissen unter den von uns früher als „triviale Doppelsalze“ bezeichneten Phasen der Mischungsreihe besondere Bedeutung vor den übrigen beizulegen.

Hollmann geht sogar so weit, nicht nur von einer Isomorphie der Endglieder einer Mischungsreihe zu sprechen, sondern auch von einer Isomorphie der innerhalb derselben etwa existirenden Doppelverbindungen miteinander und mit den Endgliedern. Er würde z. B. eine Mischung, die dem Verhältniss $3\,MgSO_4 . 7\,H_2 . 2\,ZnSO_4 . 7\,H_2O$ entsprechen würde,

[1] A. Thiel, Zeitschr. f. phys. Chem. **43**. 641. 1903.

[2] R. Hollmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **37**. 193. 1901.

sowohl durch isomorphe Mischung der beiden von ihm gefundenen Doppelsalze $2\,MgSO_4 . 7\,H_2O . ZnSO_4 . 7\,H_2O$ und $MgSO_4 . 7\,H_2O . ZnSO_4 . 7\,H_2O$ untereinander, als auch durch isomorphe Mischung des einen Doppelsalzes mit dem betreffenden Endglied erklären können. Indessen scheint uns kein zwingender Grund vorzuliegen, bei krystallisirten Gemischen eine so complicirte Ausdrucksweise für Erscheinungen zu wählen, die bei flüssigen Gemischen ebenfalls auftreten und dort in der einfachsten Weise ihre Interpretation gefunden haben. So sind z. B. von der Schwefelsäure die beiden Hydrate $SO_3 . H_2O$ und $SO_3 . 2\,H_2O$ nachgewiesen (durch Krystallisation bei niederer Temperatur; letzteres Hydrat bildet z. B. sechsseitige Prismen); es hat jedoch dieser Umstand bisher Niemandem zu der Ausdrucksweise Anlass gegeben, flüssige Schwefelsäure, die auf ein Grammmolecül SO_3 z. B. $1\frac{1}{2}$ Grammmolecüle H_2O enthält, als ein beim Schmelzen sich bildendes Gemisch dieser beiden soeben erwähnten Hydrate zu bezeichnen, sondern man fasst dieselbe allgemein als Mischung der beiden Endglieder auf, da keine genaue Kenntniss der factisch vorhandenen Molecülgattungen für flüssige Gemische — und für feste natürlich um so weniger — bisher ermöglicht worden ist.

Die dem Gesetz der multiplen Proportionen gehorchenden Additionsproducte, welche gesättigte Verbindungen liefern, bei denen keine Valenzen mehr zur Bindung anderer Atome vorhanden sind, pflegt man unter dem Ausdruck der Molecülverbindungen zusammenzufassen und vereinigt darunter die Krystallhydrate, Doppelsalze und complexen Verbindungen; man definirt mit Nernst die Doppelsalze als die isolirten Punkte in der Mischung ihrer Componenten; sie enthalten dieselben in festen stöchiometrischen Verhältnissen, zerfallen bei der Lösung in die Componenten und zeigen deren normale Reactionen, während die complexen Salze anormale Reactionen zeigen, und zwar die der neugebildeten Ionencomplexe.

Die isomorphen Mischkrystalle sind im Gegensatz hierzu homogene Mischungen, welche die Componenten in variablem Verhältniss enthalten und die normalen Reactionen derselben zeigen; die physikalischen Eigenschaften derselben haben sich bei sämmtlichen Beobachtern mit Ausnahme von Hollmann

als continuirliche Functionen der chemischen Zusammensetzung erwiesen.

Dass der Unterschied zwischen complexen und Doppelsalzen kein schroffer ist, und dass allmähliche Übergänge stattfinden, ist von Abegg und Bodländer dargelegt worden; und man kennt in der That Verbindungen, die man gemäss der einen Reaction als Doppelsalze, gemäss einer anderen als complexe Verbindungen ansprechen muss, wie Hellwig[1] dies beim Kaliumzinkcyanid erörtert hat.

Es mag jedoch erwähnt werden, dass es bei der Mehrzahl der Doppelsalze gelingt, dieselben aus entsprechenden theils existenzfähigen, theils hypothetischen Sauerstoffverbindungen durch Ersatz der Sauerstoffatome durch Säureradicale abzuleiten; z. B. aus AlO_2K Kaliummetaaluminat durch Ersatz der zwei Sauerstoffatome durch das Radical der Schwefelsäure SO_4 den Alaun $Al(SO_4)_2K + 12H_2O$, aus

$$Mg<^{OK}_{OH}$$

$$Mg<^{OH}_{OK}$$

durch äussere Anhydridbildung und Ersatz der Sauerstoffatome durch das Radical der Salzsäure Cl den Karnallit $Mg_2Cl_6K_2$ oder $MgCl_3K + 6H_2O$. Bei noch manchen in der Natur vorkommenden Verbindungen, und zwar besonders bei den Silicaten, deren Constitution ja zum grossen Theil unbekannt ist und verschiedene Auslegung erfahren hat, lassen sich ähnliche Überlegungen wie die obigen anstellen.

Bei der bekannten Erklärungsweise der Doppelsalze und isomorphen Mischkrystalle nach Sohncke[2], welcher an seine Theorie der regelmässigen Punktsysteme anknüpft, besteht ein ziemlich ausgeprägter Gegensatz zwischen diesen beiden Körpergruppen. Nach dieser Theorie würden die Doppelsalze und Krystallhydrate durch regelmässige Raumerfüllung mittelst Bausteinen von verschiedener Art aufgebaut sein; es würden also z. B. bei einem krystallwasserhaltigen Salz die in einem Krystall ineinander gestellten Punktsysteme einerseits aus

[1] Hellwig, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **25**. 157.

[2] Sohncke, Entwickelung einer Theorie der Krystallstructur. p. 206, Zeitschr. f. Kryst. **14**. 443. 1888.

Molecülen wasserfreien Salzes und andererseits aus Wassermolecülen bestehen, während die Bildung der isomorphen Mischkrystalle auf der vollständigen oder doch beinahe vollständigen Congruenz der Punktsysteme beruhen würde, was durch das oft gleichgrosse oder doch wenigstens nahezu gleichgrosse Molecularvolumen der Componenten seine Bestätigung findet. Bei den ersteren Stoffen würde also die Verschiedenartigkeit der Molecularanordnung bei den Punktsystemen der Componenten z. B. wasserfreies Salz und Wasser, KCl und $MgCl_2$ es ermöglichen, dass das Punktsystem und daher auch die physikalischen Eigenschaften der resultirenden Phase total verschieden sind von denjenigen der Componenten; bei der Mischkrystallbildung dagegen käme es diesem Forscher zufolge gar nicht zu einem tiefgehenden Unterschied zwischen den Configurationen der Punktsysteme bei der resultirenden Phase und deren Componenten.

Es ist von F. Fouqué und A. Michel-Lévy[1] geltend gemacht worden, dass innerhalb der Mischungsreihe der triklinen Feldspathe bevorzugte Punkte existiren sollten, die als Übergänge zwischen isomorphen Mischkrystallen und Doppelsalzen angesehen werden können. Diese bevorzugten Punkte sollten in einfachen molecularen Verhältnissen stehen oder sich diesen nähern. Die beiden Forscher gingen bei ihren Versuchen von der Absicht aus, aus dem Schmelzfluss eine continuirliche Reihe von Zwischengliedern zwischen Albit und Anorthit herzustellen; sie erhielten aber meistens aus einem Schmelzfluss zwei verschiedene Feldspatharten (Oligoklas und Labrador), was die Unhaltbarkeit der Tschermak'schen Theorie darthun sollte. Dieses Verhalten — das übrigens von Fouqué und Michel-Lévy nicht durch chemische Analysen, sondern nur durch mikroskopische Beobachtungen controlirt wurde — kann dadurch erklärt werden, dass aus einem Schmelzfluss isomorpher Substanzen sich nicht Krystalle mit der gleichen Zusammensetzung wie die Lösung ausscheiden müssen und dass infolge der im Vergleich zu den analogen Naturprocessen äusserst hohen Abkühlungsgeschwindigkeit der Schmelze die

[1] F. Fouqué et A. Michel-Lévy, Bull. soc. min. de France. 4. 63—66. 1881.

Krystallisation einen anderen Verlauf nahm als bei den langsam verlaufenden Naturprocessen. In der That lässt es sich leicht vorstellen, dass bei langsamer Krystallisation z. B. aus einem Schmelzfluss gleicher Theile Calcium- und Natriumfeldspath im ersten Moment Labrador, dann consecutiv alle Zwischenglieder bis zum Oligoklas, dieser selbst aber erst im letzten Moment auskrystallisiren, während bei sehr hoher Abkühlungsgeschwindigkeit die Mittelglieder übersprungen werden und so lange Labrador auskrystallisirt, bis sich die Zusammensetzung des Schmelzflusses so weit geändert hat, dass nur noch stark saurer Feldspath auskrystallisiren kann. Das Nichtauftreten der Mittelglieder entspricht also Überschreitungen der Gleichgewichtszustände und es würde nur im ersten Moment die Krystallisation des Labrador einem stabilen Zustand entsprechen; alle darauf folgenden Zustände sind metastabil und man kann sagen, dass in dem Moment, in welchem der saure Feldspath statt des bisherigen basischen auszukrystallisiren beginnt, die metastabile Grenze erreicht wird.

Es ist ausserdem bekannt, dass Mischkrystalle aus ihren Lösungen in mikroskopischer Kleinheit auskrystallisiren, obgleich die Componenten in grossen und gut entwickelten Krystallen krystallisiren[1]. Diese Erscheinung dürfte wohl auch bei Krystallisationen aus dem Schmelzfluss in Betracht zu ziehen sein und kann dazu führen, einzelne Zwischenglieder ganz zu übersehen.

Durch die Untersuchungen von Tschermak, G. vom Rath, Schuster u. A. ist mit grösster Sicherheit nachgewiesen, dass gerade bei dieser Reihe besonders deutlich zu erkennen ist, dass die krystallographischen und physikalischen Eigenschaften continuirliche Functionen der chemischen Zusammensetzung sind.

Auch die öfters zur Erklärung des Isomorphismus herangezogene Ähnlichkeit in der Grösse des Molecularvolumens ist bei Albit und Anorthit ziemlich gross, indem sie für ersteren $\frac{263,35}{2,62} = 100,52$ und für letzteren $\frac{279,13}{2,75} = 101,50$ beträgt.

Sind nun die procentische Zusammensetzung der Mischkrystalle und die Eigenschaften der sie zusammensetzenden

[1] Stortenbeker, Zeitschr. f. phys. Chem. **34**. 112. 1900.

Endglieder bekannt, so ist man in der Lage, die additiven Eigenschaften nach der Mischungsregel berechnen zu können, und die meisten Eigenschaften isomorpher Mischkrystalle sind additiver Natur. Dies und ausserdem die Homogenität der isomorphen Mischungen erinnern sehr an das Verhalten flüssiger Lösungen; man zählt auch die isomorphen Gemische zu den festen Lösungen.

Der Beweis dafür, dass wirklich auch Gesetzmässigkeiten, welche einer quantitativen Messung fähig sind, bei isomorphen Mischungen und festen Lösungen übereinstimmen, ist von E. Sommerfeldt (N. Jahrbuch 1901. Beil.-Bd. XIII. p. 434) erbracht worden, und zwar durch einen Vergleich der Löslichkeit und der Lösungswärme von Mischkrystallen mit denen eines mechanischen Gemisches der beiden Componenten von gleicher procentischer Zusammensetzung.

Es handelt sich nun darum, ob bei festen Lösungen bestimmte chemische Verbindungen, wie es die Doppelsalze sind, möglich sind, worüber Sommerfeldt's Untersuchungen (l. c.) nichts aussagen, denn die dort bestätigt gefundenen Gesetzmässigkeiten gelten genau ebenso, wenn man die Existenz von intermediären Verbindungen annimmt.

Für die flüssigen Lösungen ist diese Frage in verschiedener Weise beantwortet worden. Es hatten früher verschiedene Forscher auf die chemischen Vorgänge, die bei der Lösung stattfinden, das Hauptgewicht gelegt und versäumt, bei dem Lösungsvorgang die physikalische Seite in den Vordergrund zu stellen.

Die älteren Theorien, z. B. diejenigen von Berthollet, Mendelejeff, Berthelot und Pickering haben alle das gemeinsam, dass sie sich die Entstehung der in Lösung befindlichen Molecülgattungen durch eine gewisse chemische Anziehung zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff hervorgerufen denken.

So definirt Mendelejeff[1] die Lösungen als flüssige, unbeständige, bestimmte chemische Verbindungen im theilweisen Zustand der Dissociation; nach ihm würde also ein ganz allmählicher Übergang von den flüssigen unbestimmten zu

[1] Mendelejeff, Grundlagen der Chemie. p. 121.

vollkommen bestimmten Verbindungen, wie zu den Krystallhydraten, stattfinden.

Noch weiter ging Sp. U. Pickering[1], der die Existenz von bestimmten Hydraten in der Lösung annahm; auf Grund seiner Untersuchungen von Lösungen kommt er zu dem Resultat, dass gewisse plötzliche Änderungen oder Knicke existiren und dass, je mehr Wasser der Lösung hinzugefügt wird, um so höhere Hydrate entstehen. Durch Dichtigkeitsbestimmungen weist er z. B. acht verschiedene Hydrate der Natronlauge nach, von denen sechs krystallinische Verbindungen bilden.

Nernst[2] hat nun mit Hilfe des Gesetzes der Massenwirkung gezeigt, dass in verdünnten Lösungen der hydratisirte Theil des gelösten Stoffes von der Concentration nahezu unabhängig ist, da die Masse des Lösungsmittels bei einer Verschiebung des Gleichgewichtszustandes nach der einen oder anderen Richtung beinahe constant bleibt; vorausgesetzt, dass Hydrate in der concentrirten Lösung vorhanden sind, so würde bei fortgesetzter Verdünnung ein Zerfall der Hydrate oder eine Erhöhung der Zahl der addirten Wassermolecüle nur stetig, nicht sprungweise, zu erwarten sein, was eine einfache Folge des Massenwirkungsgesetzes ist.

In den wässerigen Lösungen von Mischkrystallen treten nach Bodländer (N. Jahrbuch 1899. Beil.-Bd. XII. p. 80) complexe Verbindungen auf, und diese Annahme ist auch sehr geeignet, um gewisse Löslichkeitsverhältnisse zu erklären. So wird die Erscheinung, dass eine Steigerung der Löslichkeit von Chlorsilber bei Zusatz von viel Chlornatrium eintritt, dadurch erklärt, dass in der concentrirten Chlornatriumlösung sich das complexe Salz $AgCl_2Na$ bildet; ebenso kann die Eigenschaft anderer Stoffe in isomorpher Mischung grössere Löslichkeit zu besitzen als in reinem Zustande, dadurch erklärt werden.

Dass aber aus dem Vorhandensein von Molecülverbindungen zwischen isomorphen Substanzen in wässeriger Lösung auch ein Schluss auf das Vorkommen derselben im festen Zustande gezogen werden darf, dürfte nicht ohne Weiteres anzunehmen sein.

[1] Sp. U. Pickering, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **6**. 421. 1894.

[2] Nernst, Theoretische Chemie. p. 430, 492.

Auf anderem Wege ist jedoch versucht worden, den Beweis dafür zu erbringen. In der bereits erwähnten Arbeit: „Über die Dampfspannung von Mischkrystallen einiger isomorpher Salzhydrate“ hat R. Hollmann[1] die Auffassung ausgesprochen und experimentell zu begründen gesucht, dass sowohl in den unzweifelhaft isomorphen Mischungsreihen von Zinksulfat—Magnesiumsulfat zwei Doppelsalze als auch in denjenigen von Kaliumeisenalaun—Kaliumaluminiumalaun und von Kaliumchromalaun—Kaliumaluminiumalaun je ein Doppelsalz vorkommt und dass analoge Verhältnisse wohl auch bei anderen Mischungsreihen zu erwarten seien. Er bediente sich bei seinen Untersuchungen des Verfahrens, dass er Gleichgewicht herstellte zwischen dem Wasserdampf, welcher sich über den wasserhaltigen Mischkrystallen befand, und wässeriger Schwefelsäure von geeigneter Concentration. Aus der bekannten Dampfspannung der Schwefelsäure erfuhr er dann diejenige der Mischkrystalle. Hollmann findet nun, dass durch isomorphe Beimengungen der Dampfdruck des reinen Hydrats stets erniedrigt wird, selbst wenn die als gelöster Stoff fungirende Componente eine höhere Wasserdampfspannung besitzt als die dem Lösungsmittel analoge Componente.

Nun existiren auf der Dampfspannungsisotherme nach Hollmann Knickpunkte, also Schnittpunkte zweier verschiedener Curven, bei bestimmten Concentrationen. Ober- und unterhalb derselben tritt ein Abfallen der Dampfspannung ein und diese Knickpunkte sind diejenigen, denen Hollmann Doppelsalze zuordnet von derjenigen Zusammensetzung, welche durch die zugehörigen Abscissen angegeben wird. Diese Doppelsalze können natürlich gleichzeitig als Mischkrystalle bezeichnet werden, sofern man für den Isomorphismus keine weitere Bedingung vorschreibt, als die Existenz stetig in Bezug auf ihre Zusammensetzung variabler homogener Phasen.

Durch die sorgfältigen Untersuchungen von Dufet[2] wurde speciell bei der Mischungsreihe Zinksulfat—Magnesiumsulfat nicht nur ein regelmässig linearer Verlauf der Axenverhältnisse und der Brechungsexponenten (bezw. der daraus berechneten Winkel der optischen Axen), sondern auch der

[1] R. Hollmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **37**. 193. 1901.

[2] Dufet, Bull. soc. min. de France. **12**. 22. 1889.

specifischen Gewichte festgestellt und daraus mit Recht auf vollkommenen Isomorphismus geschlossen, da bei der Bildung der bisher bekannten Doppelsalze aus ihren Componenten stets Volumänderungen — meistens Contractionen, seltener Dilatationen — stattfinden. Hollmann stellt sich also in einen Gegensatz zu den üblichen Auffassungen, wenn er auch solche Additionsproducte zweier Componenten, deren Dichte in einfacher linearer Abhängigkeit zu der Dichte der letzteren steht, als Doppelsalze bezeichnet.

Hollmann setzt sich also zu der Retgers'schen Anschauung, dass die physikalischen Eigenschaften der Mischkrystalle continuirliche Functionen der Zusammensetzung seien, in einen gewissen Contrast durch die Einführung der erwähnten Discontinuitäten und nähert sich insofern, als er einzelnen Punkten der gemeinsamen Reihe zweier Componenten besondere Bedeutung zuschreibt, den älteren Auffassungen.

Auch mit der Ansicht, dass Doppelsalze isomorphe Mischbarkeit mit ihren Componenten zeigen, befindet er sich im Gegensatz zu den Anschauungen von Retgers[1] und Brauns (N. Jahrbuch 1892. I. p. 210).

Wenn man jedoch Hollmann's Auffassung weiter discutiren will, dass bei isomorphen Mischungsreihen die Curve, welche eine gewisse physikalische Eigenschaft in ihrer Abhängigkeit von dem Mengenverhältniss der Componenten darstellt, Singularitäten innerhalb des Mischungsintervalls aufweisen kann, so liegt die Frage nahe: Wann zieht die für eine bestimmte Eigenschaft constatirte Singularität mit Nothwendigkeit auch eine solche für eine andere physikalische Eigenschaft bei gleichem Abscissenwerth nach sich?

Diese sehr allgemeine Frage kann hier nur insofern, als für den experimentellen Theil vorliegender Arbeit nothwendig ist, behandelt werden, und zwar beweisen wir, dass bei isomorphen Mischungsreihen krystallwasserhaltiger Salze jedem Knickpunkt in der Dissociationsisotherme des Wasserdampfes für den nämlichen Abscissenwerth ein Knickpunkt in der Löslichkeitsisotherme entsprechen muss und ebenso in denjenigen Curven, welche die Änderungen der freien Energie,

[1] Retgers, Zeitschr. f. phys. Chem. **14**. 51. 1894.

bezw. des thermodynamischen Potentials als Function des Mengenverhältnisses der Componenten darstellen. Denn man kann die Knickpunkte in den Dampf- und Lösungstensionscurven geradezu als die Folgen des Umstandes betrachten, dass diejenige maximale Arbeit für jene Punkte einen singulären Werth erlangt, welche gewonnen werden kann, falls zwei feste Phasen, die in ihrer procentischen Zusammensetzung nur unendlich wenig voneinander abweichen, zu einer einzigen Phase vereinigt werden. Betrachten wir nämlich die beiden Phasen a und b zunächst als völlig getrennt voneinander und jede derselben im Gleichgewicht mit der zugehörigen Dampfphase, in welcher der Wasserdampf die übrigen Componenten sehr stark übertrifft, befindlich und heben alsdann die Trennungsgrenze zwischen den beiden Gasphasen auf, so wird eine merkliche Arbeit nur durch den Concentrationsausgleich des Wasserdampfes über a und b gewonnen werden können. Wird dieser Übertritt des Wasserdampfes von der einen zur anderen Phase reversibel geleitet, so verschiebt sich gleichzeitig der Gleichgewichtszustand an der Grenze zwischen a und der darüber befindlichen Gasphase, sowie zwischen b und der darüber befindlichen Gasphase; denn an derjenigen der beiden Grenzen z. B. — es möge dies bei b stattfinden —, wo durch den Ausgleichungsprocess die Concentration des Wasserdampfes höher zu werden strebt, als dem Gleichgewichtszustande entspricht, kann der Überschuss von Wasser natürlich nicht als solches, sondern nur durch Bildung der Phase b aus dem Dampfraum sich entfernen.

Genau die nämliche Überlegung, die wir für den Fall des Gleichgewichts zweier fester Phasen mit dem (dampfförmigen) Partialantheil Wasser durchführten, können wir auch anstellen für das Gleichgewicht derselben beiden Phasen mit den in wässeriger Lösung befindlichen Partialantheilen einer der (als Anhydrid aufgefassten) Componenten; wenn also z. B. a und b Mischkrystalle der Salze $ZnSO_4 . 7H_2O$ und $MgSO_4 . 7H_2O$ sind, können wir dadurch, dass wir zunächst die gesättigten Lösungen getrennt voneinander mit ihren Mischkrystallen im Gleichgewicht erhalten und dann einen reversiblen Diffusionsausgleich von $ZnSO_4$ (Anhydrid) durch semipermeable Wände ermöglichen, in vollkommen

analoger Weise den Gleichgewichtszustand zwischen den festen Phasen und den unmittelbar darüber befindlichen flüssigen verschieben, indem z. B. an derjenigen Grenze zwischen Mischkrystallen und Lösung, wo durch Diffusion die Concentration der Lösung an $ZnSO_4$ höher zu werden strebt, als dem Gleichgewichtszustand entspricht — es möge das bei b stattfinden —, sich das $ZnSO_4$ natürlich nicht als solches, sondern nur durch Bildung der Phase b aus der Lösung entfernen kann.

Dass schliesslich die Änderungen des thermodynamischen Potentials in ihrer Abhängigkeit von dem Mengenverhältniss der Componenten ebenfalls die Knickpunkte an den für die Dampfspannungsisotherme vorausgesetzten Stellen in der isomorphen Mischungsreihe besitzen müssen, folgt in leicht ersichtlicher Weise daraus, dass hinsichtlich der hier in Betracht kommenden Überlegungen die thermodynamischen Functionen der freien Energie und des Potentials einander gleichwerthig sind.

Unsere Beweisführung gestattet noch eine Verallgemeinerung: überhaupt jeder Vorgang, der erlaubt, die beiden erwähnten Phasen (a und b) auf reversiblem Wege zu einer einzigen Phase zu vereinigen, kann zur Bestimmung der freien Energie dienen und, falls Discontinuitäten in der Abhängigkeit der freien Energie von dem Mengenverhältniss der Componenten existiren, müssen analoge Discontinuitäten auch in den Functionswerthen derjenigen Variablen, durch welche diese Vorgänge bestimmt werden, vorhanden sein. Als solche Vorgänge kommen besonders der Schmelzprocess und die Lieferung von elektrischer Energie bei gewissen umkehrbaren Elementen, welche so construirt werden können, dass sie unter reversibler Vollziehung des oben beschriebenen Diffusionsprocesses arbeiten, in Betracht. Auf letzteren Vorgang kann hier indessen nicht näher eingegangen werden; aus ersterem folgt, dass bei der Schmelzpunktscurve der Mischungsreihe die analogen Singularitäten im Vergleich zu den früheren Curven sich wiederholen.

Roozeboom zeichnet in seinen zahlreichen graphischen Darstellungen das thermodynamische Potential einer Mischungsreihe stets als eine continuirliche Curve. Dieser bedeutende

Forscher vertritt also offenbar nicht die Auffassung Hollmann's, dass trotz der Continuität in der procentischen Zusammensetzung Discontinuitäten bezüglich der physikalischen Eigenschaften möglich seien und die auch wir in dem experimentellen Theil vorliegender Arbeit nicht bestätigt finden werden.

In einer späteren Arbeit hat Hollmann[1] auch bei dilatometrischen Untersuchungen der Umwandlungstemperatur der Heptahydrate von Mischkrystallen zwischen den Salzen $ZnSO_4 . 7H_2O$ und $MgSO_4 . 7H_2O$ in die Hexahydrate ebenfalls Knickpunkte bei den Doppelsalzen entsprechenden Abscissenwerthen gefunden und die von ihm aufgezeichnete Curve stellt das ungefähre Spiegelbild der Dampfspannungsisotherme dar. Doch dürfte die Wahrscheinlichkeit nahe liegen, dass die Umwandlung nicht homogen vor sich geht. Es treten hier dieselben Betrachtungen in Kraft, die Bodländer für Schmelzpunkte abgeleitet hat; es existiren im Allgemeinen nicht Temperaturpunkte, sondern Temperaturintervalle für die Umwandlung. Nur dem Fall 2 Bodländer's (N. Jahrbuch 1899. Beil.-Bd. XII. p. 72), d. h. der Gleichheit des Theilungsverhältnisses des gelösten Stoffes in den beiden im Gleichgewicht befindlichen Phasen entspricht homogenes Schmelzen, was sich analog auch auf Umwandlungspunkte überträgt. Hollmann hat auch beim Abkühlen die betreffenden Knickpunkte nicht mehr erhalten können.

Hieran anschliessend möge es mir gestattet sein, aus der Literatur Beispiele über discontinuirliche Änderungen einzelner physikalischer Eigenschaften, die bei Phasen von continuirlich wechselnder Zusammensetzung auftreten, anzuführen.

So wurde bei Legirungen[2] sowohl von Antimon und Zink, als auch von Antimon und Cadmium ein Maximum der thermoelektrischen Kraft constatirt, sobald die beiden Metalle in gleichen Aequivalentverhältnissen in der Legirung vorhanden sind.

E. Maey[3] berechnete die specifischen Volume von Legirungen und fand bei verschiedenen, dass diese Werthe

[1] Hollmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **40**. 577. 1902.
[2] Winkelmann, Handbuch der Physik. **3**. 1. p. 409.
[3] E. Maey, Zeitschr. f. phys. Chem. **38**. 289. 1901.

mit den nach der Mischungsregel berechneten nahezu übereinstimmen; bei anderen bestehen die Curven der specifischen Volume aus geraden Linien, die sich in Knickpunkten schneiden, wobei zugleich das specifische Volumen kleiner als das nach der Mischungsregel berechnete ist, also eine Contraction stattgefunden und man die Existenz von Verbindungen anzunehmen hat.

Ferner liegen zweierlei Ansichten über die krystallinischen Mischungen des Schwefel-Selen vor. Während Ringer[1] dieselben als echt isomorphe Mischungen betrachtet, will Rathke[2] sie als isomorphe Mischungen von mindestens zwei Verbindungen des Schwefels und Selens angesehen wissen, wobei er sich hauptsächlich auf die leichtere Löslichkeit des Selens in diesen Gemischen stützt und dies auf die Bildung von leichter löslichen Schwefelverbindungen zurückführt. Er führt zum weiteren Beweis noch an, dass man nicht identische Lösungen erhält, wenn man einerseits Mischkrystalle von Schwefel und Selen, andererseits Schwefel und Selen für sich in entsprechender Menge in Schwefelkohlenstoff auflöst.

Experimenteller Theil.

Statt wie Hollmann den Gleichgewichtszustand zwischen einer krystallisirten und einer gasförmigen Phase zu untersuchen, wurde es vorgezogen, das Gleichgewicht von Krystallen und deren wässerigen Lösungen zu bestimmen, da Löslichkeitsversuche sich weit einfacher und genauer experimentell durchführen lassen als Dampfspannungsmessungen. Die engen physiko-chemischen Beziehungen, in denen Lösungs- und Dampftensionen bei Mischkrystallen stehen, sind im allgemeinen Theil besprochen worden.

Man kann natürlich entweder von der festen Phase ausgehen und diese bis zur Sättigung auflösen, oder aber die flüssige Phase als Ausgangsmaterial wählen und durch Auskrystallisiren derselben den Gleichgewichtszustand zwischen der krystallisirten und flüssigen Phase herstellen; beide Methoden wurden angewandt.

[1] Ringer, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **32**. 183. 1902.
[2] Rathke, Berichte. **36**. 596. 1903.

I. Krystallisationsversuche.

Bei den Krystallisationsversuchen wurde constante Temperatur durch folgende Anordnung, die ähnlich derjenigen von MEYERHOFFER[1] ist, erzielt (vergl. Fig. 1. Elektrischer Thermoregulator):

A stellt die Stromquelle dar, die in diesem Fall eine durch eine Wasserturbine betriebene kleine Dynamomaschine war, *B* ein Thermometer, dessen Quecksilberfaden ähnlich wie bei einem BECKMANN'schen Differentialthermometer beliebig eingestellt werden und mit den eingeschmolzenen Platindrähten *p* und *q* in Contact gelangen kann.

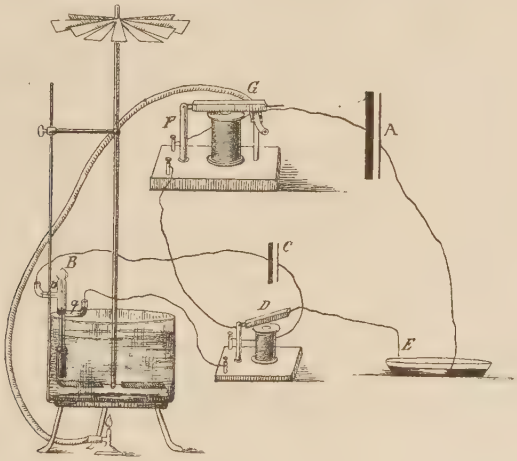


Fig. 1.

Um die Intensität des Schliessungs- und Unterbrechungsfunkens zu vermindern, der anderenfalls leicht eine Beschädigung des Thermometers hätte herbeiführen können, wurde vermittelst eines Leclanché-Elements *C* ein Relaisschluss hergestellt. Der kleinere Elektromagnet *D*, einem elektrischen Läutwerk entnommen, tauchte mit einer an seinen Anker angelötheten Metallspitze in einen Quecksilbernapf *E*, der sich indessen infolge der Oxydationswirkungen des Funkens und durch Verunreinigung mit Staub als nicht zweckmässig erwies und deshalb durch einen federnden Platincontact ersetzt wurde.

[1] MEYERHOFFER, Zeitschr. f. phys. Chem. 5. 98. 1890.

Sobald in dem Thermometer der Quecksilberfaden bis zu dem oberen eingeschmolzenen Platindraht p gestiegen war, bewirkte der grössere Elektromagnet F eine Zusammendrückung des Gasschlauches G und dadurch eine Verminderung der Gaszufuhr zu dem mittelst eines Gabelstücks und Klemmschraubenregulirung mit Dauerflamme versehenen Brenner.

Die Bewegung des Wassers geschah auf bekannte Weise durch Vermittelung eines Glimmerflügelrades, das durch den aufsteigenden Luftstrom eines Bunsen-Brenners bewegt wurde.

Es handelte sich darum, möglichst geeignete Verbindungen für die Krystallisationsversuche ausfindig zu machen. Unter der grossen Zahl derjenigen isomorphen Salzpaare, für welche bereits die Löslichkeitsisothermen bestimmt sind, wurden diejenigen ausgewählt, bei denen extreme Werthe in diesen Curven existiren.

Von mehreren Forschern wurden nun nicht die Löslichkeitsisothermen direct aufgezeichnet (auch nicht die hierzu erforderlichen experimentellen Daten bestimmt), sondern diejenigen Curven, welche die relative Concentration der beiden isomorphen Componenten in der festen Phase zu Abscissen, die analogen auf die flüssige Phase bezüglichen Grössen zu Ordinaten haben.

Für Abscissen und Ordinaten wird derselbe Maassstab gewählt, alsdann bestimmen die zu dem Curvenendpunkt gehörigen Coordinaten (welche den Concentrationen $100\,^0/_0$ der ersten auf $0\,^0/_0$ der zweiten in beiden Phasen entsprechen) ein Quadrat; wenn nun die durch den Nullpunkt und zweiten Endpunkt der Curve in diesem Quadrat gezogene Diagonale die Curve schneidet, so entspricht dieser Schnittpunkt einem extremen Werth in der Löslichkeitsisotherme. Hierbei wird von dem Satz Gebrauch gemacht, dass die den extremen Werthen der Tensionscurve entsprechenden Phasen in der Raumeinheit gleiche räumliche Mengen der beiden Componenten enthalten. In den Fällen, in denen dagegen die Löslichkeitsisotherme einen extremen Werth nicht besitzt, darf diese Diagonale die Curve (abgesehen von den Endpunkten) nicht schneiden. Auf diese Weise lässt sich in den Fällen, in denen geeignete graphische Darstellungen von den Beobachtern

geliefert wurden, leicht entscheiden, ob extreme Werthe der Löslichkeitsisothermen existiren und ob dieselben stöchiometrischen Verhältnissen der Componenten entsprechen.

An der Hand dieser Überlegungen erwies sich die Mischungsreihe

Kaliumchlorid
Kaliumbromid regulär

als eine solche, welche möglicherweise die Hollmann'schen Forderungen erfüllt und die vielleicht ein Doppelsalz $2\,KCl.3\,KBr$ aufweisen könnte, da der Schnittpunkt der Curve mit der Diagonale diesen Werthen auf der Abscisse entspricht[1] (auf der Abscisse sind Molecularprocente KCl in den Krystallen abgetragen).

Auch beim Salzpaar Kupferammoniumsulfat—Nickelammoniumsulfat könnte man mit derselben Begründung ein Doppelsalz, das die Componenten im Verhältniss 4 : 1 enthielte, vermuthen.

Die weitaus überwiegende Mehrzahl der isomorphen Salzpaare gehört nicht dieser ersten Gruppe an, sondern weist einen Schnittpunkt der beiden fraglichen Linien theils überhaupt nicht auf (zweite Gruppe), theils in einem nicht auf stöchiometrische Mengenverhältnisse führenden Punkt (dritte Gruppe). In Anbetracht der grossen Zahl der auf ihre Löslichkeitsverhältnisse bereits untersuchten Fälle erscheint es daher durchaus nicht unwahrscheinlich, dass bei den zuerst genannten Salzpaaren die äusseren Variablen nur zufälligerweise so getroffen waren, dass annähernd stöchiometrische Verhältnisse zum Vorschein kamen. Denn bei geeigneter Wahl der äusseren Variablen (d. h. der Beobachtungstemperatur, da die Druckänderungen keinen praktisch merkbaren Einfluss ausüben) muss auch bei den der Gruppe 3 angehörigen Salzpaaren unser Schnittpunkt eine Lage annehmen, welche stöchiometrischen Verhältnissen entspricht. Es ist also der Zweck der im Folgenden beschriebenen Experimente, festzustellen, ob die wenigen zur Gruppe 1 gehörigen Fälle nur zufällige Specialisirungen der anderen Gruppen sind oder ob stets — unabhängig von den äusseren

[1] Fock, Zeitschr. f. Kryst. **28**. 361. 1897.

Variabelen — in diesen Fällen stöchiometrisch einfache Phasen aus den betreffenden Lösungen auskrystallisiren.

Eine ebenfalls experimentell durchgeführte Prüfung dafür, ob den betreffenden wässerigen Lösungen wirklich auch bei den veränderten äusseren Variablen extreme Werthe der Löslichkeitsisotherme noch entsprechen, besteht auch darin, dass nach Entnahme einer ersten Krystallisationsprobe die zweite, dritte etc. wiederum dieselbe Zusammensetzung wie die erste aufweisen müsste (und ebenso die zweite, dritte etc. untereinander).

Die beiden Salze wurden nach dem Umkrystallisiren und Trocknen im Verhältniss 2 : 3 Grammmolecülen gemischt und gelöst und dann bei der constanten Temperatur 35,6° (die Schwankungen überstiegen $\frac{2}{10}$° nicht) der Krystallisation überlassen. Die gebildeten Krystalle wurden rasch abgesaugt und die beim Erkalten der Lösung sich ausscheidenden Krystalle gelöst und die Schalen wieder in den Thermostaten gestellt.

Der Halogengehalt wurde nach der Mohr'schen Methode durch $\frac{1}{10}$ Normalsilbernitratlösung mit neutralem chromsauren Kalium als Indicator bestimmt.

Die bei zwei gleichzeitig angestellten Versuchen erhaltenen Resultate waren Anfangs sehr wenig übereinstimmend, was hauptsächlich auf das Kriechen der Lösung und die Bildung einer Oberflächenhaut zurückgeführt werden muss.

Weitere Versuche mit diesem Salzpaar wurden im Allgemeinen unter denselben Bedingungen wie die vorhergehenden ausgeführt, nur wurde die Krystallisation in weithalsigen Erlenmeyer-Kolben vollzogen; hierdurch wurden die oben angeführten Übelstände so ziemlich vermieden, allerdings ging die Krystallisation auch viel langsamer vor sich. Bei vier aufeinanderfolgenden Krystallisationen hatten sich in dem Erlenmeyer-Kolben 1 folgende Mengen abgeschieden:

1.	Krystallisation	0,9284 g
2.	„	1,2836 „
3.	„	2,0318 „
4.	„	1,0028 „

In Erlenmeyer-Kolben 2:

1.	Krystallisation	0,9032 g
2.	„	1,2254 „
3.	„	3,4239 „
4.	„	2,5491 „

Die Titrationen ergaben nach der Berechnung der indirecten Analysen folgendes Resultat:

Erlenmeyer-Kolben 1.

1.	Krystallisation	67,58 % KBr,	32,42 % KCl
2.	„	66,64 „ „	33,36 „ „
3.	„	69,98 „ „	30,02 „ „
4.	„	69,27 „ „	30,73 „ „

Erlenmeyer-Kolben 2.

1.	Krystallisation	70,66 % KBr,	29,34 % KCl
2.	„	67,22 „ „	32,78 „ „
3.	„	68,88 „ „	31,12 „ „
4.	„	67,28 „ „	32,72 „ „

Die erhaltenen Zahlen, die allerdings nicht sehr übereinstimmend sind, weisen darauf hin, dass auch unter den bei diesen Versuchen herrschenden äusseren Variablen in analoger Weise wie bei Fock's Versuchen ein extremer Werth der Löslichkeitsisotherme besteht, dass sich derselbe aber verschoben hat, da unter den acht Versuchszahlen nur eine kleiner als 29,46 (die dem Doppelsalz entsprechende KCl-Concentration) ist, alle anderen hingegen grösser. Allerdings scheint die Veränderlichkeit dieses Punktes mit der Temperatur nur klein zu sein, immerhin aber gross genug, um die Existenz des vermutheten Doppelsalzes zweifelhaft zu machen.

Die Fehlerquelle ist die nicht zu vermeidende Verunreinigung der Krystalle durch Mutterlauge, wozu hier noch die Mängel der indirecten Analyse kommen; vielleicht wirken auch nicht völlig aufgehobene Übersättigungszustände, die zwar möglichst zu vermeiden gesucht wurden, mit.

Bei den Krystallen, die sich bei der dritten Krystallisation in Erlenmeyer-Kolben 2 abgeschieden hatten, wurde anormale Doppelbrechung unter dem Polarisationsmikroskop gefunden, und zwar bei Einschaltung eines Gypsblättchens, das ein Roth erster Ordnung als Interferenzfarbe zwischen gekreuzten Nicols zeigt; es liess sich eine charakteristische Feldertheilung nach den Diagonalen der Würfelflächen beobachten. Es mag darauf hingewiesen werden, dass auch diese optischen Anomalien für Mischkrystalle, nicht für Doppelsalze sprechen (vergl. dazu Fig. 2. Mischkrystalle von KCl, KBr, Feldertheilung (abwechselnd blau und gelb) auf einer Würfel-

fläche u. d. M. mit gekreuzten Nicols bei diagonal gestellten Gypsblättchen (Roth erster Ordnung)[1]).

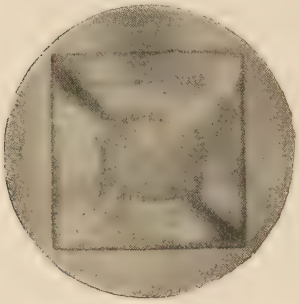


Fig. 2.

Bei dem ebenfalls von Fock[2] untersuchten Salzpaar

Kupferammoniumsulfat
Nickelammoniumsulfat monoklin

gestalten sich die Analysen sehr einfach und so wurde auch hier ein Versuch ausgeführt.

Das Kupferammoniumsulfat $CuSO_4(NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$ wurde dargestellt durch Krystallisation aus gesättigten Lösungen der Componenten $CuSO_4 . 5H_2O$ und $(NH_4)_2SO_4$ von äquimolecularer Concentration in Bezug auf dieselben. Durch Titration mittelst der Volhard'schen Methode wurde festgestellt, dass das Salz $CuSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$ die richtige Menge Kupfer (15,9 %) enthält.

Die Versuche wurden unter denselben Bedingungen wie die vorhergehenden ausgeführt und ergaben folgende Resultate:

Schale 1.

1.	Krystallisation	8,32 %	Cu
2.	„	12,40 „	„
3.	„	14,69 „	„
4.	„	15,85 „	„

Schale 2.

1.	Krystallisation	8,83 %	Cu
2.	„	11,77 „	„
3.	„	13,60 „	„
4.	„	14,84 „	„

Die Analysen wurden nach der Volhard'schen Methode durch Zusatz eines Überschusses einer $\frac{1}{10}$-Normalrhodanammoniumlösung bei Gegenwart von schwefliger Säure ausgeführt, das gefällte weisse Kupferrhodanür wurde abfiltrirt und dann mit $\frac{1}{10}$-Normalsilbernitratlösung zurücktitrirt, wobei

[1] Die der Abbildung zu Grunde liegende photographische Aufnahme erfolgte mittelst Tageslichts bei ca. 20facher Vergrösserung auf orthochromatische Platten.

[2] Fock, Zeitschr. f. Kryst. 28. 394. 1897.

eine kalt gesättigte Lösung von Eisenammoniakalaun als Indicator diente; sie wurde durch Zusatz von Salpetersäure, die durch Kochen von eventuell vorhandenen niederen Stickoxyden befreit worden war, entfärbt. — Ein Doppelsalz $NiSO_4(NH_4)_2SO_4 . 6H_2O . 4[CuSO_4](NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$ würde 12,75 % Kupfer enthalten, das, wie die obigen Analysen ergeben, nicht erhalten wurde. Hier haben wir also den Fall vor uns, dass eine Temperaturänderung eine völlige Umänderung des Typus der Löslichkeitsisotherme bedingt und dass unsere Gruppe 3 (bei Fock's Versuchen) übergegangen ist in Gruppe 2.

II. Löslichkeitsbestimmungen.

Salzpaar		
Zinksulfat Magnesiumsulfat		rhombisch

In der älteren Literatur sind die Doppelsalze $ZnSO_4 . MgSO_4 . 14H_2O$ [1], ferner $3ZnSO_4 . 5MgSO_4 . 56H_2O$ [2] auf Grund der Analysenergebnisse angeführt, bevor noch die neueren Untersuchungen im Gebiete des Isomorphismus über die Möglichkeit, unendlich viele „Doppelsalze" aus dem blossen analytischen Befund zu construiren, Klarheit verschafft hatten.

Nach den Dampfspannungsbestimmungen von Hollmann würden die Doppelsalze:

$$2MgSO_4 . 7H_2O . ZnSO_4 . 7H_2O \text{ und}$$
$$MgSO_4 . 7H_2O . ZnSO_4 . 7H_2O$$

existiren, da derselbe an Punkten, die diesen Mengenverhältnissen entsprechen, Knickpunkte in der Dampfspannungsisotherme zu finden meinte.

Zur Untersuchung dieses Salzpaars wurden Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt. Ich bediente mich dazu eines Thermostaten mit Schüttelapparat, der eine ähnliche Construction hatte, wie der von v. Ende [3] benützte, jedoch eine grössere Kolbenzahl gleichzeitig in Rotation zu versetzen gestattete. Die Kolben werden bei demselben durch Zinkblechstücke, die mit Korklagen versehen sind, an einer

[1] Pierre, Ann. Chim. Phys. (3.) **16**. 244. 1846.

[2] Schiff, Liebig's Ann. **107**. 64. 1858.

[3] v. Ende, Über das Verhalten der Bleisalze in Lösungen. Inauguraldissertation. Göttingen 1899.

gemeinsamen Welle eingespannt, die durch eine Wasserturbine in Umdrehung versetzt wird. Die Regulirung der Temperatur geschieht durch den Ostwald'schen Thermoregulator. Das auf dem Boden befindliche, ziemlich umfangreiche **U**-förmige Gefäss enthält als Regulirungsflüssigkeit Chloroform, welches mit Chlorcalciumlösung überschichtet ist, um die Verdunstung des Chloroforms zu verhindern.

Dargestellt wurden die Mischkrystalle in Kolben von 100 ccm Inhalt; die Kolben 1 und 2 enthielten je moleculare Mengen Magnesiumsulfat—Zinksulfat im Verhältniss 2 : 1, 3 und 4 je im Verhältniss 1 : 1.

In den übrigen Kolben befanden sich die Salze in verschiedenen Mengenverhältnissen, die in der Wärme gelöst und dann bei 26,0° im Thermostaten geschüttelt wurden. Falls sich die Mischkrystalle nicht von selbst ausschieden, wurden Krystallkeime hinzugefügt und noch weitere 4 -5 Stunden geschüttelt.

Verschlossen waren die Kolben mit Gummistopfen, darüber wurden ausserdem noch zur Sicherheit Gummikappen gezogen; die letzteren erwiesen sich auch dadurch sehr praktisch, dass sie die Verunreinigung durch das Thermostatenwasser beim Öffnen zwecks Entnahme von Lösung unmöglich machten. Um die Lösung den Kolben entnehmen zu können, ohne sie aus dem Thermostaten zu entfernen, war eine Vorrichtung zum Aufstellen derselben im Wasser angebracht.

Die Lösung wurde in kleine Pipetten, die capillar ausgezogen waren, aufgesogen; sie waren durch einen Gummischlauch mit einem Ansatzrohr verbunden, in dem sich etwas Glaswolle und Filtrirpapier befand, um ein Heraufsaugen des Bodenkörpers in die Pipette zu vermeiden. Die Pipetten wurden sofort nach dem Füllen gewogen, nachdem zuvor ihre Tara bestimmt worden war.

Die Mischkrystalle, die sich abgeschieden hatten und deren Quantität etwa $\frac{1}{20}$- $\frac{1}{30}$ der verwendeten Salzmenge betrug, wurden möglichst rasch durch einen mit kleinen Löchern versehenen Platinconus abgesaugt und sofort auf Theile eines Thontellers gebracht.

Nicht unerwähnt mögen die Fehlerquellen bleiben, die diesem Verfahren anhaften und darin bestehen, dass es un-

möglich ist, die Krystalle vollständig von der Mutterlauge zu befreien, weil nicht ausgewaschen werden darf. Dieser Fehler wird indessen klein sein, falls das Mengenverhältniss der beiden festen Componenten in den Mischkrystallen und der von ihnen zu trennenden Lösung stets annähernd das nämliche ist: für die Mischungsreihe Zinksulfat—Magnesiumsulfat wird dieser Bedingung einigermaassen nahegekommen.

Um die Zusammensetzung der Mischkrystalle festzustellen, genügt es, eine Componente zu bestimmen; bei der Lösung mussten zwei ermittelt werden, und zwar wurde in den Mischkrystallen das Zink, in der Lösung das Zink und die Schwefelsäure bestimmt.

Von der elektrolytischen Bestimmung des Zinks, die Hollmann (l. c.) bevorzugt, glaubte ich absehen zu müssen, da es schwer ist, gute Niederschläge zu erhalten.

Ich wandte zur Zinkbestimmung folgendes Verfahren[1] an: Die Lösung, die so verdünnt war, dass die Oxyde etwa $\frac{1}{4}$ % der Lösung betrugen, wurde mit 8—10 Tropfen doppelt normaler Salzsäure versetzt und dazu etwa 2 % $(NH_4)_2SO_4$ bezogen auf die Gesammtmenge der Flüssigkeit gegeben, hierauf bei 50° Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, worauf das Zinksulfid sich bei mässiger Wärme absetzen konnte. Das Schwefelzink, das bei Anwendung dieser Methode nie eine unreine Farbe aufwies und sich sehr gut abfiltriren liess, wurde mit einer 2%igen Ammoniumsulfatlösung, die einige Tropfen doppelt normaler Salzsäure enthielt, ausgewaschen: das Filter mit dem Schwefelzink wurde in einem Becherglas mit Salzsäure übergossen, leicht erwärmt und, nachdem der Schwefelwasserstoffgeruch verschwunden war, filtrirt und das zurückbleibende Filter mit heissem Wasser gut ausgewaschen. Das Zink wurde sodann als Zinkcarbonat nach Treadwell ausgefällt und als ZnO gewogen.

Die Schwefelsäure wurde als Bariumsulfat gefällt und gewogen.

Trägt man die für die Molecularprocente $ZnSO_4 . 7H_2O$ in den Mischkrystallen erhaltenen Zahlen auf der Abscisse und die Molecularprocente $ZnSO_4 . 7H_2O$ in der Lösung auf

[1] Vergl. Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chem. II. 109.

der Ordinate ab, so ergiebt sich eine Curve, die Fig. 3 zeigt: man hat hier den von Roozeboom theoretisch vorausgesehenen Fall I vor sich. Die gerade Linie, die mit der Abscisse und Ordinate einen Winkel von 45° bildet, gilt, wenn die Zusammensetzung der Mischkrystalle und der Lösung immer die gleiche wäre.

Die Thatsache, dass die Diagonale des Diagramms mit der Curve nur in den Endpunkten (0 und 100) zum Schnitt kommt und in keinem Zwischenwerth, beweist, dass in dieser Mischungsreihe die Doppelsalze, die Hollmann glaubte erhalten zu haben, nicht vorhanden sind.

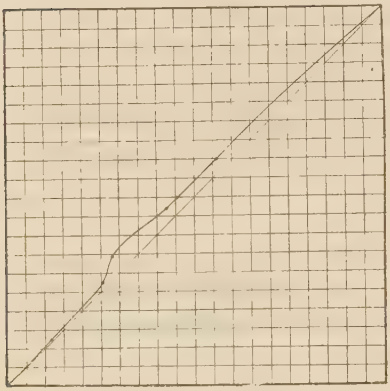


Fig. 3. Abscisse, Molecularprocente $ZnSO_4 . 7H_2O$ in den Mischkrystallen, Ordinate, Molecularprocente $ZnSO_4 . 7H_2O$ in der Lösung.

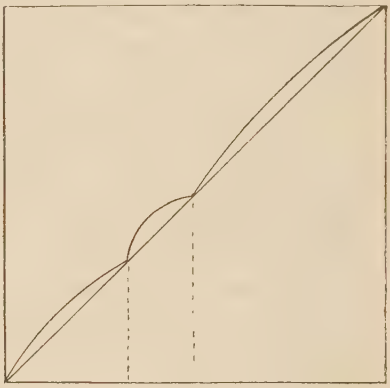


Fig. 4.

Beim Auftreten des Roozeboom'schen Falls I würde die Curve das Aussehen der beigezeichneten Fig. 4 besitzen, falls gleichzeitig die den Hollmann'schen Forderungen genügenden Doppelsalze vorhanden sein würden; und zwar kann die Curve (Fig. 4) gewissermaassen als ein Grenzfall des Roozeboom'schen Typus I aufgefasst werden, insofern als zwar kein Punkt der Curve rechts von der Diagonale liegt, aber dieselbe doch bis an die Diagonale gerade heranreicht.

Die Fig. 5 und 6 stellen die Curven dar, die sich aus dem Verhältniss der Molecularprocente $ZnSO_4 . 7H_2O$ bezw. $MgSO_4 . 7H_2O$ in den Mischkrystallen und in der Lösung ergeben, und zwar wurden erstere als Abscissen, letztere

— ausgedrückt in $\frac{1}{10}$ Milligrammmolecülen — als Ordinaten aufgetragen.

Vergleiche zu sämmtlichen Diagrammen die Tabelle: Zinksulfat—Magnesiumsulfat.

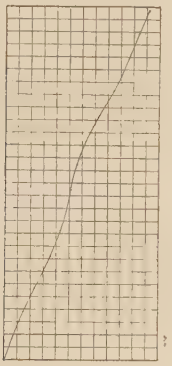


Fig. 5. Abscisse, Molecularprocente $ZnSO_4 . 7H_2O$ in den Mischkrystallen, Ordinate $^1/_{10}$ Milligrammmolecüle $ZnSO_4 . 7H_2O$ in der Lösung.

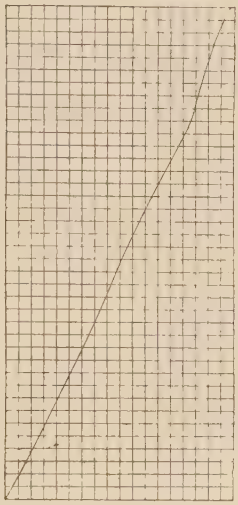


Fig. 6. Abscisse, Molecularprocente $MgSO_4 . 7H_2O$ in den Mischkrystallen, Ordinate $^1/_{10}$ Milligrammmolecüle $MgSO_4 . 7H_2O$ in der Lösung.

Salzpaar Kaliumaluminiumalaun .Kaliumchromalaun regulär.

Bei diesem Salzpaar, das Hollmann ebenfalls untersucht hat, ergaben sich experimentelle Schwierigkeiten bei der Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen, die mit der bekannten Modificationsänderung des Chromalauns zusammenhängen und die es gerathen erscheinen liessen, von einer vollständigen Ermittelung der Löslichkeitscurve abzusehen; indessen dürfte es nicht überflüssig sein, diese Schwierigkeiten etwas näher zu schildern.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen der Mischkrystalle des Salzpaars $KAl(SO_4)_2 . 12H_2O$ und $KCr(SO_4)_2 . 12H_2O$ wurde folgendes Verfahren angewendet: es wurden bei Zimmertemperatur gesättigte Lösungen der beiden Componenten in verschiedenen Verhältnissen gemengt, in einem Kolben waren moleculare Mengen von Chromalaun und Aluminiumalaun im Verhältniss 2 : 1 abgewogen und gelöst worden. Die Kolben wurden dann in gestossenes Eis verpackt und auf einem Schüttelapparat geschüttelt, wobei sich Mischkrystalle ausschieden.

Salzpaar $ZnSO_4 . 7H_2O$, $MgSO_4 . 7H_2O$.

Nummer des Versuchs	Mischkrystalle				Lösung							
	Gewichtsprocente		Molecularprocente		In 1000 g Lösung befinden sich		Gewichtsprocente		Molecularprocente		Milligramm-Molecüle in 1000 g Lösung	
	$ZnSO_4 . 7H_2O$	$MgSO_4 . 7H_2O$	$ZnSO_4 . 7H_2O$	$MgSO_4 . 7H_2O$	$ZnSO_4 . 7H_2O$	$MgSO_4 . 7H_2O$	$ZnSO_4 . 7H_2O$	$MgSO_4 . 7H_2O$	$ZnSO_4 . 7H_2O$	$MgSO_4 . 7H_2O$	$ZnSO_4 . 7H_2O$	$MgSO_4 . 7H_2O$
5	13,41	86,59	11,72	88,28	81,338	480,84	14,47	85,53	12,66	87,34	282,84	1950,4
6	20,25	79,75	17,88	82,12	117,92	445,37	20,94	79,06	18,50	81,50	410,06	1806,5
7	28,67	71,33	25,63	74,37	192,83	379,25	33,71	76,29	27,47	72,53	670,53	1538,3
1 u. 2	31,29	68,71	28,08	71,92	223,85	363,34	38,12	61,88	34,56	65,44	778,4	1473,8
8	46,37	53,63	42,57	57,43	306,55	294,77	50,98	49,02	47,13	52,87	1066	1195,7
3 u. 4	49,05	50,95	45,22	54,78	323,34	280,61	53,54	46,46	49,69	50,31	1124,4	1138,3
9	59,65	40,35	55,89	44,11	398,27	224,61	63,94	36,06	60,32	39,68	1384,9	911,08
10	76,85	23,15	74,00	26,00								

Die Chrombestimmung wurde folgendermaassen ausgeführt: Die Lösung wurde mit Kalilauge versetzt, bis das ausgeschiedene $Al(OH)_3$ und $Cr(OH)_3$ in Lösung gegangen war und zehnprocentiges Wasserstoffsuperoxyd im Überschuss dazu gegeben; hierauf liess ich bei Zimmertemperatur eine Stunde stehen, und dann wurde so lange zum Kochen erwärmt, bis die Farbe der Lösung eine reingelbe geworden war und die Sauerstoffentwickelung aufgehört hatte; darauf wurde mit Salzsäure angesäuert und salzsaure Jodkaliumlösung zugesetzt. Das ausgeschiedene Jod wurde mit Natriumthiosulfat titrirt und auf Chromalaun umgerechnet.

Um zu prüfen, ob die Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd eine vollständige ist und ob durch Kochen alles Wasserstoffsuperoxyd unschädlich gemacht wird, reducirte ich je 20 ccm einer $\frac{1}{10}$-Normalkaliumdichromatlösung mit Salzsäure und Alkohol und oxydirte dann nach obigem Verfahren. Drei Versuche, die gemacht wurden, stimmten genau überein.

Die Lösung, die einem Kolben auf oben beschriebene Art entnommen wurde, ergab in 1000 g Lösung 67,497 g Kaliumchromalaun; nach weiterem sechsstündigen Schütteln mit dem Bodenkörper 69,91 g, ein dritter Versuch 74,147 g Chromalaun.

Dies mag nun davon herrühren, dass sich bei diesem Salzpaar der Gleichgewichtszustand zwischen Bodenkörper und Lösung sehr langsam herstellt, oder aber, was wahrscheinlicher ist, dass eine Umwandlung der violetten Modification in die grüne stattfindet, die dann nach längerer Zeit immer reichlicher in der Lösung vorhanden ist.

Wie Whitney durch Leitfähigkeitsmessungen festgestellt hat, enthält die durch Kochen einer violetten Chromisulfatlösung grün gewordene Lösung neben H_2SO_4 das Salz $[Cr_4O(SO_4)_4]SO_4$; er drückt dies durch folgende Gleichung aus:

$$2Cr_2(SO_4)_3 + H_2O = H_2SO_4 + [Cr_4O(SO_4)_4]SO_4.$$

Von einer weiteren Untersuchung dieses Salzpaars, ebenso des Salzpaars Kaliumaluminiumalaun—Kaliumeisenalaun, wurde Abstand genommen, da der Eisenalaun schwer in grösseren Mengen erhältlich ist und sich Schwierigkeiten voraussehen liessen.

Ferner machte ich noch Versuche über Mischkrystalle, die sich aus einer ammoniakalischen Kupfersulfat—Ammoniumsulfatlösung bilden.

Bei den früheren Salzpaaren ist allgemein bekannt, dass Mischkrystalle in variablem Verhältniss existiren; indessen fasst, wie erwähnt, Hollmann dieselben z. Th. nicht als Mischungen der beiden Ausgangssubstanzen auf, sondern nimmt intermediäre Doppelsalze zu Hilfe. Des Vergleichs wegen erschien es interessant, eine Mischungsreihe zu untersuchen, bei welcher aus rein analytisch-chemischen Gründen es unstatthaft ist, die entstehenden Mischkrystalle als direct aus den beiden gelösten festen Salzen hervorgegangen aufzufassen, bei welcher vielmehr die Rücksichtnahme auf entstandene Doppelverbindungen sich schon zur Erklärung der chemischen Zusammensetzung der Mischkrystalle als nothwendig erweist. Solche Mischkrystalle entstehen bei der Auflösung von Kupfersulfat und Ammoniumsulfat in ammoniakhaltigem Wasser, wie E. Sommerfeldt (N. Jahrbuch 1902. II. 43.) beschrieb. Derselbe kam zu der Ansicht, dass es Mischkrystalle zwischen Ammoniumsulfat und dem complexen Cupritetrammoniumsulfat sind und stellte auch verschiedene Constitutionsformeln auf Grund des Isomorphismus auf.

Bei den Versuchen wurden folgende Mengen in die Kolben abgewogen:

1.	60 g	$(NH_4)_2SO_4$	15 g	$CuSO_4 . 5H_2O$
2.	65 „	„	10 „	„
3.	70 „	„	5 „	„

mit Ammoniak (in 100 ccm 8,99 g NH_3) versetzt, bis die Lösung tief blau war und unter Zusatz von Wasser bei heisser Temperatur gelöst.

Es schieden sich im Thermostaten Mischkrystalle ab, die schön blau und homogen waren.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Procent Cu in den Mischkrystallen	100 g Lösung enthalten Gramm Cu
1.	1,81	3,256
2.	1,17	2,315
3.	0,19	1,094

Kupferreichere Mischkrystalle konnte ich ebensowenig wie E. Sommerfeldt (l. c.) erhalten.

Es zeigt sich, dass, soweit die Beobachtungen reichen, auch in diesem Fall ein continuirlicher Zusammenhang zwischen Lösungstension und Concentration besteht. Wegen der Existenz zahlreicher complexer Cuprammoniumverbindungen sollte man das Auftreten singulärer Punkte gerade in diesem Beispiel am leichtesten erwarten.

Durch die erst kürzlich erschienenen Untersuchungen von N. A. Puschin[1] verliert die von früheren Forschern häufig vertretene Ansicht, dass innerhalb einer Reihe von Phasen variabler Zusammensetzung chemische Verbindungen auftreten, sehr an Wahrscheinlichkeit; derselbe kommt auf Grund seiner Versuche zu dem Ergebniss, dass die Schmelzcurven der Quecksilberlegirungen mit Bi, Zn, Sn, Pb und Cd keinen Anhalt geben für die Existenz irgend welcher bestimmter chemischer Verbindungen zwischen Quecksilber und den anderen Metallen, sondern im Gegentheil darauf hindeuten, dass Quecksilber mit Zn und Bi mechanische Gemische, mit Cd, Pb und Sn dagegen feste Lösungen bildet.

„Wenn wir die Resultate der mikroskopischen Untersuchung mit den durch die Untersuchung der Erstarrungscurven und der elektromotorischen Kräfte erzielten Ergebnissen vergleichen, so zwingt uns die völlige Übereinstimmung in allen drei Fällen zu dem Schlusse, dass die Amalgame der schweren Metalle der Bildung von festen Lösungen oder isomorphen Gemischen entsprechen und dass die Annahme von der Existenz bestimmter chemischer Verbindungen, die verschiedene Autoren machen zu können glauben, keine experimentelle Grundlage besitzt."

Es scheint hiernach kein Zweifel vorhanden zu sein, dass chemische Verbindungen bei Gemischen eine häufige und wesentliche Rolle jedenfalls nicht spielen und dass künftige Untersuchungen — mögen dieselben nun das Gebiet des Isomorphismus, der Legierungen, der Gläser, Adsorptionen etc. betreffen — diejenigen Fälle, bei denen man jetzt noch die Existenz bestimmter chemischer Verbindungen nicht für ausgeschlossen hält, grösstentheils als physikalische Gemische erweisen werden.

[1] N. A. Puschin, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **36**. 224 u. 253. 1903.

Zusammenfassung.

Es wurden unter den bisher untersuchten isomorphen Mischungsreihen diejenigen systematisch ausgewählt, bei welchen das Auskrystallisiren einer von der Wahl der äusseren Variabeln unabhängigen stöchiometrisch einfach constituirten Phase besonders wahrscheinlich gewesen wäre. Derartige Phasen, d. h. Doppelsalze, wurden in den hier geprüften Fällen $(Zn-Mg)SO_4 . 7H_2O$, $K(Cl—Br)$, $Cu\,4NH_3(NH_4)_2SO_4 . H_2O$ als nicht existirend nachgewiesen; der Retgers'sche Satz, dass Doppelsalzbildung und Isomorphismus sich ausschliessen, welcher von diesem Forscher nur für den Fall der Mischbarkeit mit Lücke discutirt wurde, scheint hiernach für den Fall der unbeschränkten Mischbarkeit noch strenger gültig zu sein als für jenen.

Vorliegende Arbeit wurde im mineralogischen Institut der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Privatdocenten Dr. Ernst Sommerfeldt ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für das rege Interesse und die liebenswürdige Unterstützung, deren ich mich im Verlauf der Arbeit zu erfreuen hatte, sowie Herrn Prof. Dr. E. Koken für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Druck von Carl Grüninger, Stuttgart.